

Increasing the particle size of polymers**Publication number:** JP7509131T**Publication date:** 1995-10-12**Inventor:****Applicant:****Classification:****- international:** C08J3/12; C12P7/62; C08J3/12; C12P7/62; (IPC1-7):
C12P7/62; C08G63/89; C08J3/16; C08L67/00**- european:** C08J3/12; C12P7/62A**Application number:** JP19930504247T 19930713**Priority number(s):** WO1993GB01465 19930713; GB19920015791
19920724**Also published as:**

WO9402622 (A1)



EP0652969 (A1)



US5798440 (A1)



FI950284 (A)



EP0652969 (A0)

more >>

Report a data error he

Abstract not available for JP7509131T

Abstract of corresponding document: US5798440

PCT No. PCT/GB93/01465 Sec. 371 Date Jan. 24, 1995 Sec. 102(e) Date Jan. 24, 1995 PCT Filed Jul. 13, 1993 PCT Pub. No. WO94/02622 PCT Pub. Date Feb. 3, 1994 Polyester particles in suspension in a liquid can be agglomerated below their melting points and the agglomerated particles are more easily filtered.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平7-509131

第1部門第1区分

(43) 公表日 平成7年(1995)10月12日

(51) Int.Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	F I
C 1 2 P 7/62		7432-4B	
C 0 8 G 63/69	N L T	7107-4 J	
C 0 8 J 3/16	C F D	9350-4 F	
/ C 0 8 L 67:00			

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平6-504247
 (86) (22) 出願日 平成5年(1993)7月13日
 (85) 翻訳文提出日 平成7年(1995)1月24日
 (86) 国際出願番号 P C T / G B 9 3 / 0 1 4 6 5
 (87) 国際公開番号 W O 9 4 / 0 2 6 2 2
 (87) 国際公開日 平成6年(1994)2月3日
 (31) 優先権主張番号 9 2 1 5 7 9 1 . 6
 (32) 優先日 1992年7月24日
 (33) 優先権主張国 イギリス (GB)

(71) 出願人 ゼネカ・リミテッド
 イギリス国 ロンドン エスタブリッシュ
 ビー 3 ジュエイフ、ミルバンク 9、イ
 ンベリアル・ケミカル・ハウス (番地な
 し)
 (72) 発明者 リッデル、ジョン・マクドナルド
 イギリス国クリーヴランド ティーエス16
 0 ディービー、ストックトン・オン・テ
 イーズ、ヤーム・ロード 678
 (74) 代理人 弁理士 湯浅 浩三 (外6名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリマーの粒度を高める方法

(57) 【要約】

液体に懸濁したポリエステル粒子をそれらの融点より
 低い温度で凝集させることができ、凝集した粒子はより
 容易に濾過される。

請求の範囲

1. 液体物質が微生物細胞に由来する物質を含む場合にポリエステル以外の物質が少なくとも一層は化学的に分解されている液体物質に懸濁したポリエステル粒子を溶解させる方法であって、溶解温度を、80℃より高く、好ましくは90℃より高く、たとえば100℃より高く、かつ前述最高温度により限定した液体ポリエステルのピーク融点より好ましくは30-80℃低い、より好ましくは40-70℃低い温度に、実質的な溶解が起こるのに十分な時間保持することによる方法。

2. ポリエステルが微生物により生成されたものである、請求項1に記載の方法。

3. ポリエステルが、最高25%のヒドロキシ官能基濃度を含有し、該濃度が実質的に全部ヒドロキシ官能基である、ヒドロキシ酸およびヒドロキシ官能基のコポリマーである、請求項1または2に記載の方法。

4. 120-160℃の温度で溶解される、請求項3に記載の方法。

5. 実質的に全量が直径1μm未満である粒子を溶解させて、懸濁液中の直径が少なくとも50μmである凝集体を生成する、請求項1ないし4のいずれか1項に記載の方法。

6. 凝集体が0.7より高い多孔度を示す、請求項1ないし4のいずれか1項に記載の方法。

7. 乾燥条件下で実施される、請求項1ないし4のいずれか1項に記載の方法。

8. 流動している状態の液体に原料を直接投入することにより、または攪拌しながら実施される、請求項7に記載の方法。

9. 液体物質が水を含む、請求項1ないし4のいずれか1項に記載の方法。

10. 凝集した粒子を液体物質から分離により分離する、請求項1ないし4のいずれか1項に記載の方法。

11. 分離した凝集粒子を水を含む液体物質に再懸濁させることにより所望によりさらに洗浄し、および/または再懸濁した状態で所望により化学的に処理し、そして粒子を回収する、請求項10に記載の方法。

ポリマーの粘度を高める方法

ポリエステル系ポリマー、特に微生物が生成するものにおいては、取り扱いやすさによってポリマーの粘度が小さくなる場合がある；たとえば粘度低下でそれらの粒子を液体物質から分離することが必要となる場合がある。そのような分離は、粒子が小さい場合は粒子が大きい場合より困難である。

本発明者らは意外にも、ポリエステル、特に微生物が生成するもの、たとえばヒドロキシルカン酸のポリマーおよびコポリマーは、液体中に懸濁している場合にそれらのピーク融点より実質的に低い温度で予備的に溶やかくに溶解し、ほとんどの分子量の低下なしに関係性分離に好ましい粒子を生成しうることを発見した。

本発明は、ポリエステル以外の物質が少なくとも一層は化学的に分解されている液体物質に懸濁したポリエステル粒子を、液体物質が微生物細胞に由来する物質を含む場合、融点域を80℃より高く、好ましくは90℃より高く、たとえば100℃より高く、かつ前述最高温度により限定した液体ポリエステルのピーク融点より好ましくは30-80℃低い、より好ましくは40-70℃低い温度に、実質的な溶解が起こるのに十分な時間保持することにより溶解させる方法からなる。

ヒドロキシ酸のポリマー、たとえば最高25%、たとえば3-20%のヒドロキシ官能基濃度を含有し、該濃度が実質的に全量ヒドロキシ官能基である、ヒドロキシ酸およびヒドロキシ官能基のコポリマーの場合に適切な温度は、120-160℃である。一般にこれらの材料につきかなりの量の凝集を130℃で1分以内に達成しうる。生成した大型粒子は最初の凝集後の微粒子の凝集体である。微生物が生成したポリマーの場合の微粒子は、通常は直径<1μmである（均等な容量の球の直径により評価した）。この場合、特にヒドロキシ酸のポリマー、およびそれとヒドロキシ官能基のコポリマーの場合、この方法によりポリマー間の融合凝集構造を形成して、卓越した流動性および操作性を備えた、

高多孔度の、機械的に強固な凝集体を得ることができる。生成した凝集体は、重量平均直径少なくとも50μm、好ましくは100-1000μm、たとえば200-500μmをもつことが適切である。それらは、たとえば0.7-0.8、好ましくは少なくとも0.6、6という高い多孔度をもつことが適切である。好凝集粒子と比較して、線速度は100-1000倍増大する（比ターニング抵抗係数 [aerogel cake resistance] に基づく）。原料は分子重量に対する影響が最小の状態で提供しうる。130℃において30分の溶解時間間で<30%の低下で生成され、1分では低下は検出できない。

粒子が微生物により生成されたポリエステルである場合、少なくともポリエステル系下層の液体物質中で互いに凝集しうるのに十分な量に、粒子を取り巻く液体物質材料を溶解する必要があることは明かである。

本発明者らは意外にも、可溶性の微生物成分および分解生成物が存在してもなお粘度を増大させることが可能とした。最初回収された粒子が微生物性の物質またはその分解生成物で汚染されている場合は特に、それを第2液体物質に再懸濁させ、および/またはさらにそれらを、たとえば化学処理などの後処理工程（たとえば漂白剤、たとえば酸化性漂白剤を用いる処理）が与えられる第2液体物質で処理して、粒子をこの新たな液体物質中に回収することが望ましいであろう。粘度を増大させるプロセスは、このプロセスのいかなる時点で行うこともできる。この工程は、実質的に汚染物質を含み、最終ポリマー中に含まれる物質のみを実質的に含有する、またはその媒体と共に容易に分離しうる液体物質の存在下で実施しうる。

俾俣により、たとえば加熱時間増強剤等添加などの手段で、示量熱発生熱量測定法により測定したポリエステルのピーク融点より少なくとも30℃、より好ましくは少なくとも40℃、好ましくは最高80℃、より好ましくは最高70℃低い温度で、粘度を増大させることが適切である。

このプロセスは、高質を適切な温度および圧力で、流動している熱流媒体に直接投入することにより実施しうる。これは、熱媒体を連続的に循環させるというように行う。しかし意外にも、このプロセスを可動部品、たとえば攪拌棒の存

在下で実施しうることを見出した。

液体物質は水からなることが好ましい。これは安価かつ非公害性であり、かつ極めて有効だからである。

本発明者らは、このプロセスを最高200g/l、好ましくは40-130g/lの固体濃度で実施しうることを見出した。この水準より高い場合は液体が固体の多孔質構造に内包されるので、溶解が実質的に非溶解性となる傾向がある。粒子から可溶性の組織性物質を洗い出す可能性が「融解プロセスによって過度に阻害されることはない。

実施例1：乾燥後にポリヒドロキシ酸モノリとヒドロキシ官能基コポリマー懸濁液の調製

アルカリゲネス・ユートロファス (*Alcaligenes eutrophus*) に由来し、それに由来する細胞性物質約2%を不揮発性として含有するヒドロキシ酸/ヒドロキシ官能基コポリマー（8モル%ヒドロキシ官能基、92モル%ヒドロキシ酸）の水中における懸濁液を、攪拌槽反応器内で130℃に30分間加熱することにより凝縮した。得られた凝集物（乾燥、公称純度50%内圧力約2.5×10⁵PaにおいてGPCカラムでフルゲル（公称ポアサイズ1.5ミクロン）により凝縮した。

表1に熱重量分析の前および後の懸濁液についての比較測定データを示す。得られた凝集物系ポリマーの粘度および粘度に関するデータと共に示す。

表1

懸濁液平均 粘度 ⁽¹⁾ [cP (タロン)]	種別 純度 ⁽²⁾	ポリマー 黄色度 ⁽³⁾ [0-1000-70 黄色度単位]	重量平均 分子重 [K]
溶解前	72	1	4.7(15)
凝集後	348	1000	4.6(15)
(130℃, 30分)			3.77
			3.02

- (1) マルバーンレーザer分粒計により測定
 (2) 相対透過速度は比ケーンダ状況に基づく
 (3) 非凝集の場合には遠心分離し、再懸濁により洗浄し、そして再度遠心分離した。
 凝集した場合には、凝集上で洗浄した。

実施例2: 高濃度の細胞懸濁液の存在下での凝集

アルカリゲネス・ユートロファスに由来し、それによって生じる可溶性物質5%を不純物として含有するP H B/V (ヒドロキシ酸類およびヒドロキシ官能基のコポリマー) (12モル%とヒドロキシ官能基、88モル%とヒドロキシ酸類)の水中における凝集速度を、攪拌槽反応器内で12.6℃に2分間加熱することにより凝集させた。得られた凝集懸濁液を、加圧濾過器内で7000 P sにおいて50 μ mの濾布により濾過した。懸濁液を上記と同様に洗浄し、分析した。

表2

	重量平均 粘度 ⁽¹⁾ (ミクロン)	相対 透過 速度 ⁽²⁾	ポリマー 黄色度 ⁽³⁾ (0-1000-10 黄色度単位)
凝集前	1.0	1	45
凝集後	300	2500	54

実施例3: 菌の直接注入による連続的な凝集

アルカリゲネス・ユートロファスに由来し、それによって生じる可溶性物質0.13%を不純物として含有するP H B/V (8モル%とヒドロキシ官能基)の水中における凝集速度を、攪拌槽反応器内で菌の直接注入により連続的に凝集させた。温度を12.5℃に設定し、停留時間は1分であり、乱流条件を維持して、下記の特性を得た。

補正書の翻訳文提出書
(特許法第184条の8)

平成 7年 1月24日

特許庁長官 高島 敏 殿

1. 特許出願の表示

PCT/GB93/01455

2. 発明の名称

ポリマーの粘度を高める方法

3. 特許出願人

住 所 イギリス国 ロンドン エスダブリュー1ビー 3ジェイエフ、
 ミルバンク 9、インディアル・ケミカル・ハウス (管地なし)
 名 称 ゼネカ・リミテッド

4. 代理人

住 所 東京都千代田区大手町二丁目2番1号
 新大町ビル 206号
 電 話 3270-6541-6546
 氏 名 (2770) 伊藤士 雄 義典

5. 補正書の提出日

平成 6年 5月27日

6. 添付書類の目録

(1) 補正書の翻訳文 1通



表3

	重量平均 粘度 ⁽¹⁾ (ミクロン)	相対 透過 速度 ⁽²⁾	ポリマー 黄色度 ⁽³⁾ (0-1000-10 黄色度単位)	重量平均 分子量 (K)
凝集前	21.4	1	41	523
凝集後	250	2500	34	578

重要なプロセス改良が得られたことが認められ、黄色度試験はすべての例において不純物の完全な除去を示す。所望によりポリマーを再懸濁して濾過する。または濾液をさらに洗浄して、所望により細胞性物質をさらに除去することができ、より高い固体/液体分離性、たとえば加圧濾過、デカンター連心機によって、非凝集粒子についての高重力 (high g force) 連心分離に圧縮する懸濁液が得られた。

各ポリマー試験を乾燥させ、170℃で4分間加熱加工し、ASTM D1925-78による黄色度試験によりポリマーの色を測定した。洗浄および遠心分離と乾燥、凍結および洗浄とを比較した場合、ポリマーの色に有害な作用は見られなかった。

請求の範囲を以下のとおり修正する。

請求の範囲

1. 液体凝集が微生物細胞に由来する物質を含む場合にポリエステル以外の物質が少なくとも一部は化学的に分解されている液体凝集に懸濁したポリエステル粒子を凝集させる方法であって、凝集温度を、80℃より高く、好ましくは90℃より高く、たとえば100℃より高く、かつ所定濃度濃度量により固定した該ポリエステル粒子のビーク凝集より好ましくは30-80℃低い、より好ましくは40-70℃低い温度に、実質的な凝集が起こるのに十分な時間保持し、該方法でポリエステル粒子に対する希釈が実質的に存在しない状態で実施することによる方法。
2. ポリエステルが微生物により産生されたものである、請求項1に記載の方法。
3. ポリエステルが、最高25%のヒドロキシ官能基含有量、該酸が実質的に全量とヒドロキシ官能基含有量、ヒドロキシ官能基およびヒドロキシ官能基のコポリマーである、請求項1または2に記載の方法。
4. 120-160℃の温度で実施される、請求項3に記載の方法。
5. 実質的に全部が直径1 μ m未満である粒子を凝集させて、重量平均直径が少なくとも50 μ mである凝集体を生成する、請求項1ないし4のいずれか1項に記載の方法。
6. 凝集体が0.7より高い多孔度をもつ、請求項1ないし5のいずれか1項に記載の方法。
7. 低濃度条件下で実施される、請求項1ないし5のいずれか1項に記載の方法。
8. 流動している懸濁液に凝集を直接注入することにより、または攪拌しながら実施される、請求項7に記載の方法。
9. 液体凝集が水を含む、請求項1ないし8のいずれか1項に記載の方法。
10. 凝集した粒子を液体凝集から遠心により分離する、請求項1ないし9のいずれか1項に記載の方法。

特表平7-509131 (4)

[illegible]

國際航空報告			History of Significant Incidents	
			FCT/DB 93/01445	
Owner/Operator (Name of aircraft)	Registration Date	Registration No.	Incident Description	Registration No.
IP-A-0419043	00-04-91	AT-0	305110	21-12-02
		20-0	314115	21-09-02
		15-1	821876	21-05-02
IP-A-0148316	21-02-01	20-0	1721404	21-12-02

フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AT, AU, BB, BG, BR, CA, CH, CZ, DE, DK, ES, FI, GB, HU, JP, KP, KR, KZ, LK, LU, MG, MN, MW, NL, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SK, UA, US, VN

(72)発明者 ショージ, ニール
イギリス国クリーヴランド ティーエス17
0ユーワイ, ストックトン-オン-ティーズ, イングルビー・パーウィック, ウェストワード・レーン 10